

WATER-SOLUBLE POLYMER AND ITS USE

Patent Number: JP10195132

Publication date: 1998-07-28

Inventor(s): KAMATA OSAMU

Applicant(s): HYMO CORP

Requested Patent: JP10195132

Application

Number: JP19970015981 19970114

Priority Number

(s):

IPC Classification: C08F8/12; B41M5/00; C08F220/48; C08F220/54; C08F226/02; C09D133/20; C09D133/24; C09D139/00; D21H17/34

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer flocculant by copolymerizing acrylonitrile, an N-vinylcarboxamide, and a dialkyldi(meth)allylammonium salt as a cationic vinyl monomer in a suitable molar ratio and hydrolyzing the resultant copolymer.

SOLUTION: A specified amt. of water, 10-50mol% cationic diallyl monomer represented by the formula (R1 and R2 are each CH₃; R3 and R4 are each 1-2C alkyl; and X<-> is an anionic counter ion) (e.g. dimethyldimethallylammonium chloride), 35-90mol% N-vinylcarboxamide (e.g. vinylformamide), and 0-55mol% acrylonitrile are mixed in a reactor. The monomer mixture is mixed with a compd. such as 2,2'-azobis-2-amidinopropane dihydrochloride and is then copolymerized under heating. Water and hydrochloric acid are added to the resultant copolymn. product, and the product is stirred under heating to be hydrolyzed, thus giving a hydrolyzate having an intrinsic viscosity (in an aq. 1-N NaCl soln.) of 0.1-10dl/g and a colloid equivalent value (at a pH of 3.0) of 3.0meq/g or higher.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-195132

(43)公開日 平成10年(1998) 7 月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B
C 0 8 F 220/48		C 0 8 F 220/48	
220/54		220/54	
226/02		226/02	
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平9-15981	(71)出願人	000142148 ハイモ株式会社 東京都品川区西五反田2丁目20番1号
(22)出願日	平成9年(1997) 1 月14日	(72)発明者	鎌田 理 東京都品川区西五反田2-20-1 ハイモ 株式会社内

(54)【発明の名称】 水溶性高分子およびその用途

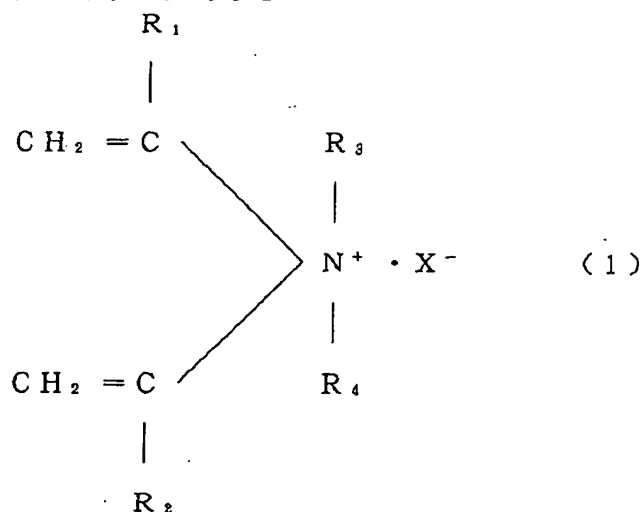
(57)【要約】

【課題】 汚泥脱水剤、紙力増強剤、サイズや填料等の歩留り向上剤、汙水性向上剤、塗工原紙に用いる塗工剤等として有用な水溶性高分子を与える。

【解決手段】 主鎖にジアリル系アンモニウム塩構造単位およびビニルアミン塩構造単位あるいはビニルアミン塩構造単位を有する新規な水溶性カチオン性高分子により前記課題に対応することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)で表されるカチオン性ビニル単量体10～50モル%、Nビニルカルボン酸アミド35～90モル% およびアクリロニトリル0～55モ



(但し、式中、 R_1 、 R_2 はHまたは CH_3 ； R_3 、 R_4 は炭素数1～2のアルキル基； X^- はアニオン性対イオンを表す。)

【請求項2】 前記加水分解物が塩酸による加水分解物である事を特徴とする請求項1に記載の水溶性高分子。

【請求項3】 前記加水分解物の、1規定食塩水中における固有粘度が0.1～10dl/gである事を特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の水溶性高分子。

【請求項4】 前記加水分解物の、PH3.0におけるコロイド当量値が3.0meq/g以上である事を特徴とする請求項1ないし請求項3に記載の水溶性高分子。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする汚泥脱水剤。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする紙力増強剤。

【請求項7】 請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする歩留り向上剤。

【請求項8】 請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする汙水性向上剤。

【請求項9】 請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする成紙の表面塗工剤。

【請求項10】 請求項9に記載の成紙の表面塗工剤を塗工原紙表面に塗工する事を特徴とするインクジェット記録紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高分子凝集剤や製紙用薬剤として有用な新規なカチオン性高分子を提供するものであり、主鎖にジアリル系アンモニウム塩構造単位、ビニルアミン構造単位あるいはビニルアミジン構造単位を

ル%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成る水溶性高分子。

【化1】

有する新規なカチオン性高分子から成る、汚泥脱水剤、紙力増強剤、サイズや填料等の歩留り向上剤、汙水性向上剤、塗工原紙に用いる塗工剤等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリビニルアミンは従来ポリアクリルアミドのホフマン分解により製造する方法が知られている。またN-ビニルカルボン酸アミドを重合して得られるポリN-ビニルカルボン酸アミドを加水分解して製造する事ができる(特開昭58-23809号公報)。

またN-ビニルカルボン酸アミドと酢酸ビニルの共重合体の加水分解によりビニルアミノ基を含有する水溶性高分子を製造する事ができる(特開昭62-74902号公報)。N-ビニルカルボン酸アミドとアクリロニトリルを共重合し、この共重合体を加水分解したもの、さらに高温変性してアミジン化した水溶性高分子も提案されている(特開昭63-165412号公報、特開平6-123096号公報)。ホフマン分解物に付加反応等で第四級アンモニウム塩を導入する方法も公知であるが、これら公知の薬剤は未だ効果が不十分であった。

【0003】

【発明の課題】 本発明はこれまで知られていなかった新規なカチオン性水溶性高分子から成る高分子凝集剤を提供する事を発明の課題とする。

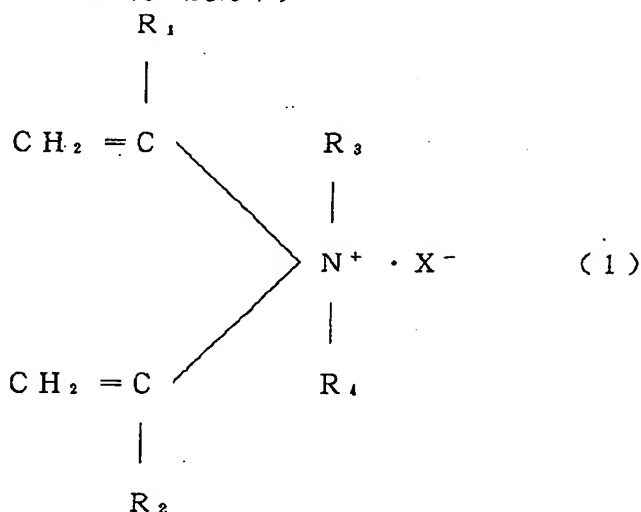
【0004】

【課題を解決する為の手段】 本発明はジアリル系カチオン単量体とNビニルカルボン酸アミドを含有する単量体の共重合物を加水分解する事により得られるカチオン性水溶性高分子が高分子凝集剤および製紙用薬剤として有用である事を発見し本発明を完成した。これまでNビニルカルボン酸アミドとの共重合成分としてジアリル系

カチオン性単量体が選ばれる事は無かった。

【0005】本発明の請求項1の発明は、下記式(1)で表されるカチオン性ビニル単量体10～50%、Nビニルカルボン酸アミド35～90%およびアクリロニトリル0～55%を含有するモノマーを共重合し、ついで加水分解して成る水溶性分子である。

【化2】



(但し、式中、 R_1 、 R_2 はHまたは CH_3 ； R_3 、 R_4 は炭素数1～2のアルキル基； X^- はアニオン性対イオンを表す。)

【0006】本発明の請求項2の発明は、前記加水分解物が塩酸による加水分解物であることを特徴とする請求項1に記載の水溶性高分子である。

【0007】本発明の請求項3の発明は、前記加水分解物の、1規定食塩水中における固有粘度が0.1～1.0 dl/gである事を特徴とする請求項1ないし請求項2に記載の水溶性高分子である。

【0008】本発明の請求項4の発明は、前記加水分解物の、PH3.0におけるコロイド当量値が3.0 meq/g以上であることを特徴とする請求項1ないし請求項3に記載の水溶性高分子である。

【0009】本発明の請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする汚泥脱水剤である。

【0010】本発明の請求項6の発明は、請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする紙力増強剤である。

【0011】本発明の請求項7の発明は、請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする歩留り向上剤である。

【0012】本発明の請求項8の発明は、請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする汚水性向上剤である。

【0013】本発明の請求項9の発明は、請求項1ないし請求項4に記載の水溶性高分子からなることを特徴とする成紙の表面塗工剤である。

【0014】本発明の請求項10の発明は、請求項9に

記載の成紙の表面塗工剤を塗工原紙表面に塗工する事を特徴とするインクジェット記録紙の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】ビニルカルボン酸アミドと共重合物させる、前記式(1)で表されるジアリル系カチオン性単量体としてはジアルキルジ(メタ)アリルアンモニウム塩、具体的にはジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジメチルジメタアリルアンモニウムクロリド、ジエチルジアリルアンモニウムクロリド、ジエチルジメタアリルアンモニウムクロリド、エチルメチルジアリルアンモニウムクロリドを好ましく用いることができる。

これらは加水分解に対する安定性もよく、ビニルカルボン酸アミドの加水分解によるカチオン顕在化においても劣化することなく好ましく用いる事ができる。アクリロニトリル使用時は加水分解によりカルボキシル基を副成する場合もあるが少量であれば効果に影響を与えない。前記ジアリル系カチオン性単量体の共重合割合は10～50%が適当であり、10%以下であると該ジアリル系カチオン性単量体の効果が顕れず、50%以上であるとビニルカルボン酸アミド加水分解物の効果が顕れない。本発明の範囲においてはビニルカルボン酸アミド加水分解物はアミノ基またはアミジン基を生じ、ジアリル系カチオン性単量体単位と共に、吸着性とイオン強度がもっとも適当な範囲の水溶性高分子を与える。

【0016】本発明の水溶性高分子は共重合体中のビニルカルボン酸アミド単位を加水分解してアミノ基を生じ、ニトリル基が隣接する場合には閉環してアミジン基を生じる。本加水分解は塩酸酸性下で行われる事が最も望ましく、他の加水分解条件では副反応の生じる恐れ

がある。本発明に用いるビニルカルボン酸アミド単量体としてはビニルホルムアミドおよびビニルアセトアミドを挙げる事ができ、収率および加水分解の難易の点からビニルホルムアミドの方がより好ましく選ばれる。

【0017】本発明の水溶性高分子は1規定食塩水中における固有粘度が $0.1 \sim 10 \text{ dl/g}$ の範囲にある事が望ましい。特に好ましくは $0.2 \sim 7 \text{ dl/g}$ が表面塗工剤あるいは高分子凝集剤として目的に応じ用いられる。汚泥脱水剤あるいは製紙用薬剤としての使用方は従来公知の方法がそのまま適用され、塗工用薬剤には低分子量のものが、高分子凝集剤には高分子量のものが適用される。

【0018】本発明の水溶性高分子のコロイド当量値は $\text{PH}3.0$ において 3.0 meq/g 以上であり、これ以下では本発明の各種用途において満足な効果を発揮しえない。

【0019】本発明の請求項5の発明は上記水溶性高分子の具体的用途としての汚泥脱水剤に関するものであり、対象と成る汚泥は有機物の嫌気性消化による嫌気性消化汚泥、下水の混合生汚泥、各種有機廃水の活性汚泥法の余剰汚泥等（金属水酸化物含有汚泥を含む）が挙げられ、汚泥脱水機としてはベルトプレス、デカンター、フィルタープレス、スクリュウプレス、真空脱水機等が挙げられる。また必要に応じて塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄、ポリ塩化アルミニウム、硫酸バンド等の無機系凝集剤や、その他の有機系高分子凝集剤と併用する事ができる。

【0020】本発明の請求項6の発明は上記水溶性高分子の具体的用途としての紙力増強剤に関するものである。紙力増強剤は紙の圧縮強度、引っ張り強度、破裂強度、表面強度、層間剥離強度の改良等に使用されるもので抄紙に際しパルプスラリー中に添加する方法の他、湿紙または乾燥紙にロールコーター、サイズプレス、スプレーあるいは浸漬機により塗布する方法も採用される。また必要に応じてカチオン澱粉、アニオン系紙力増強剤等の一般的紙力増強剤や硫酸バンド等を併用する。パルプの種類は特に限定されるものではなく、GP, SP, KP, DIP等いずれにも使用される。

【0021】本発明の請求項7の発明は上記水溶性高分子の具体的用途としての歩留り向上剤に関するものであり、本発明品は填料歩留りのみならずサイズの定着歩留り向上に有効であり、成紙の撓水性を向上させる効果がある。

【0022】本発明の請求項8の発明は上記水溶性高分子の具体的用途としての汙水性向上剤に関するものである。汙水性向上剤は抄紙速度の向上を意図するものであり、主に板紙の抄紙において使用され、ワイヤー上の水切れおよび搾水性の向上による乾燥性の増大を図るものである。

【0023】本発明の請求項9の発明は上記水溶性高分子

子の具体的用途としての成紙の表面塗工剤に関するものであり、本発明品は他の塗工用薬剤たとえばカチオン澱粉、酸化澱粉、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子やラテックスあるいはコロイダルシリカ、タルク、カオリンクレー、炭酸カルシウム等の塗工用顔料を併用する事ができる。これら塗工剤としての添加量は通常 $0.05 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ である。塗工原紙は特に制限は無く、酸性抄紙・中性抄紙のコート原紙、新聞用紙、PPC用紙等の各原紙に塗工する事ができる。塗工原紙に本発明の水溶性高分子を単独または他の塗工用薬剤を混合した塗工液をサイズプレス、ゲートロールコーター、ブレードコーターあるいはキャレンダー等で表面塗布し、印刷用紙、記録用紙とすることができる。

【0024】本発明の請求項10の発明は上記水溶性高分子の具体的用途としての成紙の表面塗工剤に関するものであり、本発明品を塗工原紙表面に塗工する事を特徴とするインクジェット記録紙の製造方法である。本発明は上述の如く塗工原紙に対して印刷適性を向上させるのみならず、インクジェットの記録紙としてアニオン性の水溶性インクと結合して水不溶性とし、紙への浸透を抑制し、インクジェット印刷におけるカラーの発現に鮮やかな色調を保持する。

【0025】

【実施例】次に実施例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0026】（合成例1～4）攪拌機、窒素導入管、冷却器および温度計を備えた300mlの四つ口フラスコに表1記載の組成のモノマー40.0g、脱塩水143.0g、ヒドロキシルアミン塩酸塩1%水溶液7.0gを加えた。氷冷下で窒素ガスを通じた後、50度Cに昇温し2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン・2塩酸塩2%水溶液10.0gを加え300rpmの攪拌下50度Cにて6時間保持した。重合物の一部をとりアセトン中に添加してポリマーを析出させ、これを真空乾燥して固体状のポリマーを得た。NMRによりポリマー組成を分析し仕込み量のモノマーが共重合している事を確認した。次いで上記重合物（液）100gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた200mlの三つ口フラスコにとり、ヒドロキシルアミン塩酸塩10%水溶液5.6gおよび35%塩酸18.5g（共重合体中のホルミル基に対して110モル%）を添加して攪拌しながら70度Cで3時間反応させ、次いで90度Cに昇温し3時間加水分解した。得られた反応物（加水分解物）溶液をアセトン中に滴下して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状加水分解物を得た。常法によりコロイド当量値と固有粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0027】（比較合成例1～4）合成例と同様な操

作をジアリル系カチオン性単量体を使用する事無くおこなった試料を調整した。結果を表-1に示す。

【0028】

【表-1】

【0029】〔効果試験-1〕表-2記載のポリマー添加条件で、下水の嫌気性消化汚泥（PH；7.1，SS；15200mg/l，強熱減量；69.5%，MAPアルカリ度3200mg/l）200mlにポリマー0.2%水溶液を添加し、300mlのガラスビーカーにて移し替え攪拌を15回行い、ナイロン汙布を敷いたロートに内径50mmのPVC製円筒を置き、その中へ凝集した汚泥を注ぎ込み、10秒後の汙液量を計量した。次に汙布上に残った凝集汚泥をベルトプレス用のポリエステル汙布に置き換え、2.0Kg/cm²で1分間圧搾したのち、汙布上のケーキをヘラでかきとり含水率を測定した。汙布に付着した汚泥は目視により汙布剥離性を評価した。これらの結果を表-2に示す。

【0030】

【表-2】

【0031】〔効果試験-2〕LBKP〔CSF（カナディアンスタンダードフリーネス）=400ml〕のパルプスラリー（パルプ濃度0.4%）の300mlを500mlガラスビーカーにとり、600rpmで攪拌しながらエマルジョン型ロジンサイズ剤0.3%対パルプ、本実施例のポリマー0.2%対パルプ、液体バンド3%対パルプをそれぞれ20秒間隔で添加混合した後、タッピースタンダード手抄き抄紙機にて、目標坪量60g/m²の紙を抄き、105度Cで5分間ロール乾燥後、温度20度C湿度60%の恒温恒湿室にて調湿し、破裂強度およびステキヒトサイズ度を測定した。なお破裂強度はJISP-8112、ステキヒトサイズ度はJISP-8122に準拠した。結果を表-3に示す。

【0032】

【表-3】

【0033】〔効果試験-3〕本実施例のポリマー1.2%水溶液を調整し、これを市販中質紙〔坪量55g/m²、大昭和製紙（株）製〕にコーティングロッドにより塗布し、105度Cで5分間ロール乾燥して塗工紙を得た。塗工量は0.1g/m²および0.2g/m²である。破裂強度試験結果を表-4に示す。

【0034】

【表-4】

【0035】〔効果試験-4〕効果試験-2のLBKP

の0.3%スラリー1000mlをとり300rpmで攪拌しながら液体バンド2%対パルプ添加し、20秒後本実施例のポリマーを表記記載量添加し、20秒攪拌後カナディアンスタンダードフリーネステストに投入して汙水量を測定した。結果を表-5に示す。

【0036】

【表-5】

【0037】〔効果試験-5〕坪量70g/m²、ステキヒトサイズ度25秒の上質紙を支持体とし、塗工液〔微粉末シリカ6.8g，PVA117（クラレ製）2.7g，本実施例のポリマー0.5gおよび水40gを混合した液〕をコーティングロッドにより固形分で5.0g/m²を片面に塗工して塗工紙を得た。この塗工紙をカラー印刷後、印字の耐水性および耐光性を下記の如く測定した。なおカラー印刷はキャノン（株）製BJC600型カラーバブルジェットプリンターによって、マゼンダ（M）、シアン（C）、イエロー（Y）、ブラック（BL）の各色についてベタ印字した。結果を表-6に示す。

（耐水性）ベタ印字した画像を3リットル/分の流水中に10分間浸漬し、試験前後の画像濃度を5段階に評価した。

<判定>

A：変わらず

B：微かに色が滲み出る。

C：色落ちを認める。

D：色落ち大。

E：ほとんど脱色。

（耐光性）ベタ印字した画像をフェードメーターで24時間照射し、照射前後の画像濃度を4段階に評価した。

<判定>

A：変わらず

B：微かに褪色。

C：褪色。

D：極めて褪色。

【0038】

【表-6】

【0039】

【発明の効果】ジアリル系カチオン性単量体を共重合させる事により、汚泥脱水剤および製紙用薬剤として優れた効果を発揮し、これらはジアリル系カチオン性単量体無添加のNビニルカルボン酸（共）重合体の加水分解物からは予期されぬ性能である。

【表1】

表-1 ポリマー特性表

		試料名	モノマー組成比(モル%)			固有粘度 (dl/g)	コロイド 当量値 (meq/g)
			DDMC	NVF	AN		
実 施 例	1	試料-1	30	70	0	3.8	9.5
	2	試料-2	30	70	0	0.2	9.5
	3	試料-3	30	35	35	3.8	7.0
	4	試料-4	30	35	35	0.2	7.0
比 較 例	1	試料-5	0	100	0	3.8	11.2
	2	試料-6	0	100	0	0.2	11.2
	3	試料-7	0	50	50	3.8	7.0
	4	試料-8	0	50	50	0.2	7.0

DDMC : ジメチルジアリルアンモニウムクロリド

NVF : N-ビニルホルムアミド

AN : アクリロニトリル

【表2】

表-2 汚泥脱水処理結果表

	No	試料名	ポリマー添加量 (%対SS)	10秒後の 濾液量 (ml)	濾布剝離性 目視	ケーキ含水率 (%)
実 施 例	1	試料-1	1.2	125	優	75.7
	2	試料-3	1.2	125	優	75.6
比 較 例	3	試料-5	1.2	75	可	83.4
	4	試料-7	1.2	80	可	81.7

【表3】

表-3 紙力およびサイズ歩留り

	No	試料名	比 破 裂 度 KPa・m ² /g	ステキヒト サイズ度 (秒)
本 発 明	1	試料-1	3.14	33
	2	試料-3	3.22	33
比 較 例	3	試料-5	2.83	24
	4	試料-7	2.81	21
	5	ブランク	2.65	0

ブランク：ポリマー無添加の紙

【表4】

表-4 塗工紙の紙力

	No	試料名	比 破 裂 度 KPa・m ² /g	
			塗工量 0.1	塗工量 0.2
			g/cm ²	g/cm ²
本 発 明	1	試料-2	1.72	1.83
	2	試料-4	1.69	1.75
比 較 例	3	試料-6	1.67	1.72
	4	試料-8	1.65	1.69

無塗工原紙の比破裂度は1.45 KPa・m²/gである。

【表5】

表-5 濾水量

	No	試料名	ポリマー添加量 (重量% 対バルブ)		
			0.03%	0.06%	0.10%
本 発 明	1	試料-1	552ml	567ml	592ml
	2	試料-3	537ml	557ml	597ml
比 較 例	3	試料-5	511ml	531ml	571ml
	4	試料-7	476ml	504ml	539ml

無薬注時の濾水量は 405ml である。

【表6】

表-6 カラー印字の耐水性と耐光性の評価

	No	試料名	耐 水 性				耐 光 性			
			M	C	Y	BL	M	C	Y	BL
本 発 明	1	試料-2	A	A	A	A	B	A	A	A
	2	試料-4	A	A	A	A	B	A	A	A
比 較 例	3	試料-6	C	A	A	B	C	A	A	A
	4	試料-8	C	B	B	B	C	A	A	A
	5	ブランク	E	C	C	C	D	B	A	A

耐水性と耐光性のカラー略号は下記の通りである。

M : マゼンダ

C : シアン

Y : 黄色

BL : 黒色

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】(合成例-1~4) 攪拌機、窒素導入管、

冷却器および温度計を備えた300mlの四つ口フラスコに表1記載の組成のモノマー40.0g、脱塩水143.0g、ヒドロキシルアミン塩酸塩1%水溶液7.0gを加えた。氷冷下で窒素ガスを通じた後、50度Cに昇温し2, 2'-アゾビス-2-アミノプロパン・2塩酸塩2%水溶液10.0gを加え300rpmの攪拌下50度Cにて6時間保持した。重合物の一部をと

りアセトン中に添加してポリマーを析出させ、これを真空乾燥して固体状のポリマーを得た。NMRによりポリマー組成を分析し仕込み量のモノマーが共重合している事を確認した。次いで上記重合物(液)100gを攪拌機、冷却器および温度計を備えた200mlの三口フラスコにとり、ヒドロキシルアミン塩酸塩100%水溶液5.6gおよび35%塩酸18.5g(共重合体

中のホルミル基に対して110モル%)を添加して攪拌しながら70度Cで3時間反応させ、次いで90度Cに昇温し3時間加水分解した。得られた反応物(加水分解物)溶液をアセトン中に滴下して析出せしめ、これを真空乾燥して固体状加水分解物を得た。常法によりコロイド当量値と固有粘度を測定した。結果を表-1に示す。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 133/20

C 0 9 D 133/20

133/24

133/24

139/00

139/00

D 2 1 H 17/34

D 2 1 H 3/38